

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

Dr. Kö Zila
①2 Patentschrift
①1 DE 2620738 C2

①1 Int. Cl. 3:
C 08 F 261/04
C 08 F 263/04
C 09 J 3/14

②1 Aktenzeichen: P 26 20 738.5-44
②2 Anmeldetag: 11. 5. 76
④3 Offenlegungstag: 1. 12. 77
④5 Veröffentlichungstag: 28. 4. 83

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:

Wacker-Chemie GmbH, 8000 München, DE

⑦2 Erfinder:

Brabetz, Hartmut, Dipl.-Chem. Dr.; Kemenater, Christof,
Dipl.-Chem. Dr.; Kaiser, Wilhelm; Six, Franz, 8263
Burghausen, DE

⑤9 Entgegenhaltungen:

| | |
|------|-------------|
| DE-O | S 21 48 458 |
| DE-O | S 21 39 856 |
| FR | 11 81 893 |
| US | 34 97 521 |
| US | 23 88 602 |

Zurück an
Patentabteilung

⑤4 Verfahren zur Herstellung wäßriger Copolymerdispersionen und deren Verwendung in Vermischung mit sauren, wasserlöslichen Härtezusätzen für Klebemittel

PVAc-Radikale direkt mit Cer-IV-Ionen

- anionische oder nichtionische Emuls^(CAT) begünstigen Ppropf auf PVAc
- hoher Gehalt an Restacetat ($\approx 12\%$) begünstigt Ppropfung

DE 2620738 C2

DE 2620738 C2

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von in Vermischung mit sauren, wasserlöslichen Härterzusätzen härtbaren Copolymeren durch Aufpfropfen von Vinylestern auf Polyvinylalkohol, dadurch gekennzeichnet, daß in wäßriger Dispersion

- A. 2—14 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopolymeren, eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 74—97 Mol.-%, mit
- B. 98—86 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopolymeren, eines Gemisches aus
 - a. mindestens 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester mit 1 bis 18 C-Atomen im Säurerest,
 - b. 0,01—5 Gew.-% damit copolymerisierbarer Monomeren mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen und
 - c. gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Komponenten b und c höchstens 30 Gew.-% und die Summe der Komponenten a, b und c 100 Gew.-% beträgt,

bei Temperaturen zwischen 30 und 80°C mittels Radikal-Kettenstarter zu vorvernetzten Pfropfcopolymer-Dispersionen umgesetzt werden.

2. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten wäßrigen Dispersionen unter Zusatz wasserlöslicher Säuren mit einem pKs unter 0 und/oder Chrom(III)- und/oder Aluminium- und/oder Eisen- und/oder Zirkonylsalze einbasischer Säuren mit einem pKs unter 0 als Klebemittel.

Wäßrige Polyvinylesterdispersionen weisen als Klebstoffe eine ganze Reihe vorteilhafter Eigenschaften auf, wie gute Haftfestigkeit, schnelles Abbinden, farbloses Klebefugen und gute Verarbeitbarkeit. Bedingt durch den Gehalt der Dispersionen an hydrophilen Schutzkolloiden haben Verklebungen, die mit solchen Dispersionen hergestellt werden, allerdings nur geringe Wasserfestigkeit.

Bisher hat es nicht an Versuchen gefehlt, diese Wasserfestigkeit zu verbessern. So wurden Resorcin-, Phenol- und Harnstoffformaldehydharze den Dispersionen zur Verbesserung der Wasserfestigkeit von Verklebungen zugegeben. Die Harzzugaben zielen darauf ab, die Hydrophilie der Schutzkolloide zu vermindern und auf diese Weise ein Aufquellen der Klebeverbindungen in Wasser zu verringern. Neben Verbesserung der Wasserfestigkeit werden bei diesen Systemen allerdings nur kurze Topfzeiten erreicht.

Ein anderer Weg zur Verminderung der Wasserempfindlichkeit des Schutzkolloids bei Polyvinylesterklebstoffen wird in der DE-OS 15 94 194 beschritten, in der eine Polyvinylacetat-Homo- oder Copolymerdispersion im Gemisch mit 2 bis 12 Gew.-% Polyvinylalkohol als Schutzkolloid in Vermischung mit sauren Metallsalzhärtern beschrieben wird. Vorzugsweise werden Chromnitrat und -perchlorat bzw. Aluminiumchlorid und -nitrat

verwendet. Die freien Säuren sind als Härtezusätze in diesen Mischungen ungeeignet.

Aufgabe der Erfindung war es somit, ein Klebemittel zu finden, dessen Polymerdispersionskomponente weitgehend von den negativen Wirkungen des Schutzkolloides befreit ist und als dessen Härtungskomponente sich neben speziellen Salzen auch freie Säuren eignen.

In der FR-PS 11 81 893 ist eine Pfropfung von Monomeren, z. B. von Vinylestern, auf Polymere in festem Zustand, z. B. auf Filme, Fäden, Gewebe und Formkörper aus verschiedenen Polymeren, wie u. a. auch aus Polyvinylalkohol, beschrieben, um einen Überzug durch gleichmäßige Pfropfung auf die Oberfläche des Polymeren zu erreichen. Hierzu werden die Polymeren gegebenenfalls nach Vorbehandlung mit einem quellend wirkenden Lösungsmittel gleichzeitig einer Strahlung, die eine Polymerisation auslösen kann, und Dämpfen der Monomeren in der Weise ausgesetzt, daß die Dämpfe sich nicht auf dem Polymeren niederschlagen (kondensieren). Ein derartiges Verfahren liefert allerdings keine wäßrigen Dispersionen.

In der US-PS 34 97 521 wird die Herstellung wäßriger Dispersionen von Vinylacetatpolymerisaten beschrieben, bei der Vinylacetat in Gegenwart von teilverseiftem Polyvinylacetat als Dispergierhilfsstoff in wäßriger Emulsion polymerisiert wird und als Polymerisationsinitiator eine Kombination aus a) Wasserstoffperoxid/Zinkformaldehydsulfoxylat und b) einem monomerlöslichen Peroxid eingesetzt wird. Der Ersatz des spezifischen Redox-Initiators a) durch ein anderes Redox-System ergibt allerdings eine deutliche Verschlechterung der Produkte hinsichtlich ihrer Klebefestigkeit bei Holzverleimungen. Vorvernetzte Pfropfcopolymerisate werden dort überhaupt nicht in Betracht gezogen.

Zudem kann mit dem dortigen Initiatorsystem die vorliegende Aufgabe ebenso wenig gelöst werden wie mit dem gemäß US-PS 23 88 602 bevorzugten Wasserstoffperoxid oder den dort genannten öllöslichen organischen Peroxiden (vgl. Vergleichsversuche A und B).

In der DE-OS 21 48 458 wird die Herstellung silanolgruppenhaltiger Vinylestercopolymerdispersionen beschrieben, die sich für die Anwendung auf mineralischen Untergründen eignen.

Die DE-OS 21 39 856 beschreibt wäßrige Pfropfcopolymerdispersionen, die durch Aufpfropfen spezieller Acrylamidmonomeren, z. B. Diacetanacrylamid, auf dispergierte Polymerisate erhalten werden. Daraus hergestellte Filme sollen bei Zutritt von Feuchtigkeit keine Blasen werfen.

Keine dieser Druckschriften gibt Hinweise, daß vorvernetzte, auf Polyvinylalkohol gepfropfte Vinylestercopolymerisate die hier gestellten Aufgaben lösen könnten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung wäßriger Dispersionen von in Vermischung mit sauren, wasserlöslichen Härterzusätzen härtbaren Copolymeren durch Aufpfropfen von Vinylestern auf Polyvinylalkohol, das dadurch gekennzeichnet ist, daß in wäßriger Dispersion

- A. 2—14 Gew.-%, vorzugsweise 3—10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopolymeren, eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 74—97 Mol.-%, vorzugsweise 81—94 Mol.-%, mit
- B. 98—86 Gew.-%, vorzugsweise 97—90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtpfropfcopoly-

meren, eines Gemisches aus

- a. mindestens 70 Gew.-% eines oder mehrerer Vinylester mit 1 bis 18 C-Atomen im Säurerest, vorzugsweise Vinylacetat,
- b. 0,01–5 Gew.-% damit copolymerisierbarer Monomeren mit mindestens 2 äthylenisch ungesättigten Doppelbindungen, vorzugsweise Triallylcyanurat und — 22 821
- c. gegebenenfalls weiteren, damit copolymerisierbaren Monomeren, wobei die Summe der Komponenten b und c höchstens 30 Gew.-% und die Summe der Komponenten a, b und c 100 Gew.-% beträgt,

bei Temperaturen zwischen 30 und 80°C mittels Radikal-Kettenstarter zu vernetzten Pffropfcopolymer-Dispersionen umgesetzt werden, sowie deren Verwendung unter Zusatz wasserlöslicher Säuren mit einem pKs unter 0 und/oder Chrom(III)- und/oder Aluminium- und/oder Eisen- und/oder Zirkonylsalze einbasischer Säuren mit einem pKs unter 0 als Klebemittel mit erhöhter Wasserfestigkeit und langsamer Topfzeit.

Überraschenderweise ist es bei Verwendung dieser vernetzten Pffropfcopolymerisate, die Polyvinylalkohol nicht im Gemisch mit der Polymerkomponente, sondern vielmehr die Polymerkomponenten — überwiegend auf Polyvinylalkohol aufgepfropft — enthalten, möglich, eine Erhöhung der Wasserfestigkeit und höhere Naßbindefestigkeit durch Behandlung mit freien Säuren zu erreichen und damit wasserfeste Klebesysteme anzubieten, die Topfzeiten über 4 Wochen erreichen.

Als Pffropfgrundlage für die erfindungsgemäß verwendeten, vernetzten Pffropfcopolymerisate wird teilverseifter Polyvinylalkohol mit einem Hydrolysegrad zwischen 74 und 87 Gew.-%, vorzugsweise 81 bis 94 Gew.-%, verwendet. Bei der Auswahl der Polyvinylalkoholtype muß berücksichtigt werden, daß das Ausmaß der Pffropfungsreaktion u. a. vom Hydrolysegrad abhängt. Ein hoher Gehalt an Restacetatgruppen begünstigt die Pffropfreaktion. Ein Zusatz geringer Mengen anionischer oder nichtionischer Emulgatoren in Mengen unter 1 Gew.-% der Gesamtmonomeren begünstigt die Pffropfreaktion weiter. Der Gehalt an Polyvinylalkohol im Gesamtpffropfpolymeren beträgt 2 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 10 Gew.-%.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen, vernetzten Pffropfpolymerdispersionen erfolgt unter Verwendung von Radikalkettenstartern, bei deren thermischer oder durch Reduktionsmittel eingeleiteter Zersetzung reaktive Radikale entstehen, die eine Pffropfungsreaktion auf Polyvinylalkohol begünstigen. Solche Initiatorsysteme sind organische Peroxide in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-%, bei deren Zerfall hochreaktive Radikale entstehen, z. B. tert.-Butylhydroperoxid (Methylradikal) in Kombination mit geeigneten Reduktionsmitteln in Mengen von 0,05 bis 3 Gew.-%, wie Natriumformaldehydsulfoxylat, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Dithionit; oder durch direkte Polyvinylalkoholradikalbildung mit Cer-IV-Ionen, wie Cerammoniumsulfat bzw. -nitrat, mit Mangan-III-Ionen, wie Dimangantrisulfat in Gegenwart von Schwefelsäure oder Mangantriacetat, Eisen-III-Ionen oder Kaliumpermanganat in 0,1 bis 3-molarer Lösung dieser Salze.

Für die erfindungsgemäße Verwendung kommen wäßrige Dispersionen von vernetzten Pffropfcopolymeren in Frage, bei denen Vinylester mit weiteren

äthylenisch ungesättigten Monomeren auf Polyvinylalkohol aufgepfropft sind, wobei der Anteil an einpolymerisierten Vinylestern im Polymerisat mindestens 70 Gewichtsprozent beträgt.

- 5 Als Vinylester eignen sich solche von gerad- oder verzweigt-kettigen Carbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen im Säurerest, z. B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, 2-Äthylhexansäurevinylester, Isnonansäurevinylester, Vinylaurat und Vinylester der
- 10 Versäuren, das sind synthetische, gesättigte, hauptsächlich tertiäre Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 Kohlenstoffatomen bzw. 15 bis 17 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise aber Vinylacetat.

- Die äthylenisch ungesättigten Monomeren, die mit
- 15 den Vinylestern copolymerisiert werden können, sind Acryl- oder Methacrylsäure oder deren Ester mit primären oder sekundären Alkoholen mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Gemische kurzkettiger Alkohole, 2-Äthylhexyl- und Cyclohexyl- und Laurylalkohol; Olefine, wie Äthylen, Propylen, Butylen; Vinylhalogenide und Vinylidenhalogenide, wie Vinylfluorid, Vinylchlorid, Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid; Styrol, α,β ungesättigte Monocarbonsäuren mit einer Kohlenstoffkette zwischen 4 und 10 Kohlenstoffatomen, wie Croton-, Isocrotonsäure und deren Ester mit Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butylalkohol und Gemischen kurzkettiger Alkohole, sowie 2-Äthylhexyl-, Cyclohexyl- und Laurylester oder deren Gemische; α,β ungesättigte Dicarbonsäuren mit einer Kohlenstoffzahl zwischen 4 und 10 Kohlenstoffatomen, wie Malein-, Fumar- und Itakonsäure und deren Mono- und Diester der gleichen Alkohole mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen; stickstoffhaltige, monoolefinisch
- 35 ungesättigte Monomere, wie Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamat oder N-Methylolalkyläther, Mannichbasen oder N-Methylolester von N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und N-Methylolallylcarbamat, in Mengen von maximal 10 Gew.-%, im allgemeinen 3 bis 6 Gew.-%.

Außerdem enthalten die Pffropfcopolymeren 0,01 bis 5 Gewichtsprozent mindestens zwei äthylenische Doppelbindungen im Molekül aufweisende Monomere, wie

- 45 Vinylcrotonat,
Methylenbisacrylamid,
Triallylcyanurat,
Hexandioldiacrylat,
50 Pentaerythritoltriacrylat,
Trimethylolpropantriacrylat oder auch
Diallylphthalat,
Triäthylenglycoldimethacrylat,
Allylacrylat und Allylmethacrylat.

- 55 Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerdispersionen haben einen Gesamtfeststoffgehalt von 40 bis 60 Gewichtsprozent, vorzugsweise 45 bis 55 Gewichtsprozent.

- Als saure Verbindungen, die eine gute Wasserbeständigkeit der Verklebungen bewirken, eignen sich wasserlösliche Salze des Chroms, Aluminiums und Eisens, wie z. B. Chrom(III)-nitrat, Chrom(III)-chlorid, Aluminiumchlorid, Aluminiumnitrat, Eisenchlorid oder Zirkonoxychlorid, vorzugsweise Chrom(III)-chlorid,
- 65 Aluminiumnitrat und Chromnitrat, aber auch freie Säuren, die einen pKs kleiner 0 aufweisen, wie Salzsäure, Salpetersäure, Perchlorsäure und Mischungen derselben. Die Metallsalze werden in Form ihrer

gesättigten Lösung, die freien Säuren als 5 normale wäßrige Lösungen in Mengen von 0,5 bis 10%, vorzugsweise 2 bis 8%, bezogen auf das Gewicht der Polymerdispersion, vor der Verwendung als Klebstoffgemisch der Dispersion zugesetzt.

Zur Erniedrigung der Filmbildungstemperatur ist es in manchen Fällen üblich, der Dispersion zusätzlich bis zu 10 Gewichtsprozent des Polymergehaltes an Weichmachern oder Verfilmungshilfsmitteln zuzusetzen.

Erfindungsgemäße Dispersionen mit vorvernetzten Polyvinylalkoholpfropfcopolymeren unterscheiden sich deutlich in ihrem Lösungsverhalten von solchen, die Polyvinylalkohol im Gemisch mit der Harzdispersion enthalten. Die nicht auf Polyvinylalkohol gepfropften Vinylacetatcopolymerisate lösen sich beispielsweise zu 80 bis 100% in Äthylacetat. Die erfindungsgemäß verwendeten, vorvernetzten Pfcopolymerdispersionsfilme haben dagegen nur eine Löslichkeit von 30 bis 55% in diesem Lösungsmittel. Versetzt man solche wäßrigen Dispersionen vernetzter Pfcopolymerisate von Vinylacetathomo- oder -copolymeren auf Polyvinylalkohol mit einer geeigneten Menge der saueren Härtungsmittel, so lassen sich mit solchen Gemischen Holzverleimungen herstellen, die eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit aufweisen.

Holzverleimungen, wie sie mit dem erfindungsgemäßen Klebemittel herstellbar sind, werden besonders vorteilhaft bei Holzkonstruktionen in der Außenanwendung eingesetzt, ebenso für Fenster und Türen, die wechselnden klimatischen Bedingungen, Kondenswasser sowie Spritz- und Schlagwasser ausgesetzt sind, für Holzverkleidungen und Holzkonstruktionen in Schwimmbädern, Saunen und Duschkabinen oder bewitterten Außenholzverkleidungen mit bestem Erfolg verwendet.

Beispiel 1

In einem Reaktor, der mit Rückflußkühler, Rührer, Zudosiermöglichkeiten, Stickstoffeinleitung sowie beheiz- und kühlbarem Mantel versehen ist, werden 29,5 Gewichtsteile Wasser, 2 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 90 Mol-% und 0,1 Gewichtsteile eines mit 23 Mol Äthylenoxid verätherten Nonylphenols vorgelegt. Nach

Spülen mit Stickstoff werden zunächst 25 Gewichtsprozent einer Monomerlösung, die aus 45,3 Gewichtsteilen Vinylacetat, 0,04 Gewichtsteilen t-Butylhydroperoxid und 0,014 Gewichtsteilen Triallylcyanurat besteht, in die Vorlage gegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt. Bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 50°C wird mit der Dosierung eines Zulaufs begonnen, der sich aus 6,6 Gewichtsteilen Wasser, 0,02 Gewichtsteilen Natriumformaldehydsulfoxylat und 0,02 Gewichtsteilen Natriumbicarbonat zusammensetzt. Die Dosierung dieses Zulaufs wird so vorgenommen, daß sie eine Stunde nach dem Ende der beiden Monomerzuläufe beendet wird, welche aus der restlichen Vinylacetatlösung und einer Monomerlösung aus 3 Gewichtsteilen N-Methylolacrylamid und 10,4 Gewichtsteilen Wasser bestehen und deren Zudosierung bei einer Innentemperatur von 65°C begonnen wird. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 65 bis 70°C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit der beiden Monomerzuläufe so geregelt wird, daß kein Rückfluß auftritt. Nach Beendigung aller Dosierungen wird noch eine Stunde bei 70°C nachpolymerisiert und dann abgekühlt. Man erhält eine stabile, grobteilige und koagulatfreie Dispersion, die bei einem Festkörpergehalt von 50 Gewichtsprozent eine Viskosität von 12.000 mPas (Epprecht-Rheometer bei 20°C, Meßbecher D, Stufe III) aufweist. Die Dispersion kann nachträglich zum Herabsetzen der Verfilmungstemperatur noch mit 3 Gewichtsprozent Dibutylphthalat, berechnet auf das Gewicht der Dispersion, modifiziert werden.

Beispiel 2

Hier sind einige der erfindungsgemäß verwendeten Pfcopolymerdispersionen mit verschiedenen Härtungsmitteln beschrieben. Die wesentlichen Ansatzdaten sind nachstehend in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für die Pfcopolymerisation wurde wie in Beispiel 1 ein teilverseifter Polyvinylalkohol verwendet. Die fertige Klebstoffmischung wurde erhalten, indem man die Dispersion unmittelbar vor der Verwendung als Klebstoff mit dem jeweiligen Härtungsmittel versetzt. Dies geschieht nur zu dem Zweck, einheitliche Vergleichsbedingungen zu schaffen und ist nicht etwa durch die Topfzeit der Mischungen begrenzt.

Tabelle I

| Dispersion Nr. | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|----------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|-----------------------------------|
| Festkörpergehalt in Gewichtsprozent | | 50 | 50 | 52 | 50 | 45 | 50 | 50 |
| Polymerzusammensetzung in Gewichtsprozent | | 94,25 VAC | 71,77 VAC 23,92 VL | 76,05 VAC 19,01 DAHM | 78,81 VAC 17,30 E | 90,23 VAC 2,79 CS | 91,61 VAC 4,82 AA | 90,36 VAC 5,77 NMA |
| Härtungsmittel | | 5,65 PVA 0,10 TAC | 3,83 PVA 0,48 TMPT | 4,75 PVA 0,19 PETA | 3,84 PVA 0,05 VCr | 6,52 PVA 0,46 MBAA | 3,37 PVA 0,20 VCr | 3,84 PVA 0,03 TAC |
| Gewichtsprozent der Dispersion | | HCl | CrCl ₃ | ZrOCl ₂ | H ₂ SO ₄ | Cr(NO ₃) ₃ | FeCl ₃ | Cr(NO ₃) ₃ |
| Härtungsmittel | | 8 | 7,5 | 5 | 6 | 5 | 4 | 5 |
| VAC | - | TMPT | - | Trimethylolpropantriacrylat | - | CS | - | - |
| PVA | - | PETA | - | Pentaerythritoltriacrylat | - | MBAA | - | - |
| TAC | - | E | - | Äthyl | - | AA | - | - |
| VL | - | VCr | - | Vinylcrotonat | - | NMA | - | - |
| DAHM | - | | - | | - | | - | - |

Alle in der Tabelle aufgeführten Klebstoffgemische wurden mit Erfolg zum Verkleben von Holz verwendet und führten zu Verleimungen mit ausgezeichneter Wasserfestigkeit.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt die hohe Wasserbeständigkeit von Klebstoffmischungen aus vorvernetzten Pfropfcopolymeren auf Polyvinylalkohol und freien Säuren als Härtemittel. Die erreichte Wasserbeständigkeit ist um so überraschender, da freie Säuren Polyvinylalkohollösungen nicht zu fällen vermögen, wie dies von bestimmten Salzlösungen bekannt ist.

Für die Klebeverbindungen wurden vorvernetzte Pfropfcopolymerdispersionen, wie sie in Beispiel 2, Nr. 1, beschrieben sind, verwendet.

Die Herstellung der Probekörper und die Prüfung der Naßbindefestigkeit wurde nach DIN 68 603, Beanspruchungsgruppe B 3/5 (Kaltwasserfestigkeit) und Beanspruchungsgruppe B 4/9 (Heißwasserfestigkeit) geprüft. Die Prüfung der Beanspruchungsgruppe B 3/5 schreibt im wesentlichen eine siebentägige Lagerung bei Normalklima (20°C/65% Luftfeuchtigkeit) nach der Verleimung der Holztäfelchen vor. Anschließend folgt eine viertägige Kaltwasserverlagerung bei 20° ± 2°C und eine unmittelbar anschließende Prüfung auf der Zugprüfmaschine mit 50 mm/min Abzugsgeschwindigkeit.

Die Beanspruchungsgruppe B 4/9 schreibt ebenfalls eine siebentägige Lagerung bei Normalklima nach der Verleimung vor. Anschließend an eine sechsstündige Kochendwasserlagerung und eine darauf folgende zweistündige Kaltwasserlagerung folgt unmittelbar die Zugprüfung mit einer Abzugsgeschwindigkeit von 50 mm/min.

Die Topfzeiten der Mischungen sind überraschenderweise bei Verwendung der freien Säuren außerordentlich lang und betragen in allen Fällen über vier Wochen.

In der Tabelle II sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

Tabelle II

| | Härtungsmittel | | | | | |
|---|-------------------|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------|
| | HClO ₄ | HCl | H ₂ SO ₄ | HNO ₃ | H ₃ PO ₄ | HCOOH |
| Menge in Gew.-% der 5 n Säure | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| pKs-Wert | -9 | -6 | -3 1,92 | -1,3 | 1,96 | 3,8 |
| Festigkeit B 3/5 (kp · cm ⁻²) | 27 | 24 | 22 | 26 | 5 | 0 |
| Festigkeit B 4/9 (kp · cm ⁻²) | 35 | 31 | 34 | 33 | 15 | 6 |

Die Ergebnisse zeigen, daß Mischungen starker Säuren mit vorvernetzter Pfpfocopolymerdispersionen überraschenderweise gute, wasserbeständige Verklebungen ergeben.

Beispiel 4

Auch der Zusatz sauer hydrolysierender Salze aus einbasischen Säuren mit einem pKs unter 0 und Metallionen des Chroms(III), Aluminiums(III), Eisens(III) und des Zirkonylions ergeben in Vermischung mit vorvernetzten Pfpfocopolymerdispersionen

auf Polyvinylalkohol ganz hervorragende Naßfestigkeitsbindewerte der Verklebungen. Die in der Tabelle III aufgeführten Werte der Klebefestigkeit wurden mit der in Beispiel 2, Nr. 7, beschriebenen Dispersion erhalten. Die Topfzeit der Klebstoffmischungen ist allerdings geringer als bei den mit freier Säure als Härtungsmittel hergestellten Klebstoffmischungen. Die Topfzeiten betrugen jedoch in allen Fällen mehr als 48 Stunden. In allen Fällen wurden 0,03 Grammäquivalente Härtungsmittel pro 100 g Dispersion angewandt.

Tabelle III

| | Härtungsmittel | | | | | |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|---|
| | Cr(NO ₃) ₃ | Al(NO ₃) ₃ | CrCl ₃ | FeCl ₃ | ZrOCl ₂ | Fe ₂ (SO ₄) ₃ |
| Festigkeit B 4/9 (kp · cm ⁻²) | 47 | 45 | 43 | 41 | 41 | 0 |

Vergleichsversuch A (unvernetzt und ungepfropft)

In einem Reaktor, der mit Rückflußkühler, Rührer, Zudosiermöglichkeiten, Stickstoffeinleitung sowie beheiz- und kühlbarem Mantel versehen ist, werden 35,3 Gewichtsteile Wasser, 2,4 Gewichtsteile eines teilverseiften Polyvinylalkohols mit einem Hydrolyisierungsgrad von 90 Mol-% und 0,1 Gewichtsteile eines mit 23 Mol Äthylenoxid verätherten Nonylphenols vorgelegt. Nach Spülen mit Stickstoff wird ein Viertel der Gesamtvinylacetatmonomeren, die insgesamt 54,2 Gewichtsprozent betragen, und 0,02 Gewichtsprozent 30%iges H₂O₂ (anstelle eines Radikalstarters gemäß vorstehender Definition) in die Vorlage gegeben und das Reaktionsgemisch erwärmt. Bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 50° C wird mit der Dosierung eines Zulaufs begonnen, der sich aus 7,9 Gewichtsprozent Wasser und 0,07 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid (30%ig) zusammensetzt. Die Dosierung dieses Zulaufs wird so vorgenommen, daß sie gleichzeitig mit dem Vinylacetatzulauf beendet ist.

Mit der Dosierung des Restacetats wird bei einer Innentemperatur von 65° C begonnen. Die Polymerisation wird bei einer Temperatur des Reaktionsgemisches von 65 bis 70° C durchgeführt, wobei die Geschwindigkeit der beiden Zulaufe so geregelt wird, daß kein Rückfluß auftritt. Nach Beendigung der Dosierungen wird noch eine Stunde bei 70° C nachpolymerisiert und dann abgekühlt. Man erhält eine stabile, grobteilige und

koagulatfreie Dispersion, die bei einem Festkörpergehalt von 50 Gewichtsprozent eine Viskosität von 6.000 mPas (Epprecht-Rheometer bei 20° C, Meßbecher D, Stufe III) aufweist.

Vergleichsversuch B (vorvernetzt, aber nicht gepfropft)

Die Dispersion gemäß diesem Beispiel wird ebenso hergestellt, wie die Dispersion in Vergleichsversuch A, jedoch werden zusätzlich zum Vinylacetatmonomeren 0,03 Gewichtsprozent Triallylcyanurat verwendet.

Beispiel 5

Das Beispiel zeigt die Vorteilhaftigkeit der Verwendung von vorvernetzten Pfpfocopolymerdispersionen auf Polyvinylalkohol im Vergleich zu Polymerdispersionen, in denen der Polyvinylalkohol im Gemisch mit der unvernetzten Polymerdispersion vorliegt, und solchen, bei denen das Polymere zwar vorvernetzt, aber nicht auf den Polyvinylalkohol gepfropft ist.

Das Ausmaß der Pfropfung des Copolymeren auf Polyvinylalkohol und der Vorvernetzung wurde durch die Löslichkeit in Äthylacetat der Copolymeren untersucht. In der folgenden Tabelle IV ist die Löslichkeit von Dispersionsfilmen wiedergegeben, die aus Copolymeren gemäß Vergleichsversuch A bzw. B bestehen. Diese Löslichkeiten werden mit denen der Filme der erfindungsgemäßen Pfpfocopolymerdispersionen aus Beispiel 2, Dispersionen Nr. 1 und Nr. 5, verglichen.

Tabelle IV

| | Dispersion | | Beispiel 2 Nr. 1 | Beispiel 2 Nr. 5 |
|----------------------------|------------|-----|---------------------|---------------------|
| | A*) | B*) | | |
| Löslichkeit in Äthylacetat | 87% | 85% | 52% | 41% |

*) Vergleichsversuch.

Die auf ihre Löslichkeit in Äthylacetat untersuchten Dispersionen wurden auch auf ihre Naßbindefestigkeit bei Verwendung als Klebemittel nach den in Beispiel 3 beschriebenen Methoden geprüft. Dabei wurden die Dispersionen mit 5 Gew.-% einer gesättigten Chrom(III)nitratlösung vermischt und Holzverklebungen damit hergestellt. Die gefundenen Naßfestigkeitswerte sind in der Tabelle V dargestellt.

Tabelle V

| | Dispersion | | Beispiel 2 Nr. 1 | Beispiel 2 Nr. 5 |
|--|------------|-----|---------------------|---------------------|
| | A*) | B*) | | |
| Festigkeit B 3/5 kp · cm ⁻² | 5 | 10 | 32 | 34 |
| Festigkeit B 4/9 kp · cm ⁻² | 15 | 20 | 48 | 51 |

*) Vergleichsversuch.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß bei Verwendung von vorvernetzten Pfropfcopolymerdispersionen auf Polyvinylalkohol die Naßbindefestigkeitswerte den herkömmlichen Dispersionen, die Polyvinylalkohol

Gemisch enthalten, weit überlegen sind. Auch solchen Dispersionen, bei denen das Polymere zwar vorvernetzt ist, der Polyvinylalkohol aber im Gemisch mit der Polymerdispersion vorliegt.

Beispiel 6

Die in Beispiel 2 angeführte Dispersion Nr. 7 wurde auf Wärmefestigkeit untersucht.

Ein Prüfkörper wird unter gleichbleibender statischer Belastung von 50 N (\approx 5 kp) in einem Wärmeschränk einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Normale PVAC-Holzleimdispersionen sind bis maximal 120°C

beständig, während die Dispersion Nr. 7 bis 180°C standhält. Ohne Zusatz von Chromnitrat verhält sich die Dispersion wie normale Holzleime mit einer Beständigkeit bis 90°C. Erst durch Zusatz der Härterlösung wird die Steigerung erreicht.

